

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギー
キャリアの製造とその利用のための革新的基盤
技術の創出」
研究課題「バナジウム系合金膜による次世代エネ
ルギーキャリアからの革新的水素分離・精製基盤
技術の創出」

追加支援報告書

研究期間 2020年 4月～2021年 3月

研究代表者：西村 睦
(物質・材料研究機構エネルギー・環境
材料研究拠点 特別研究員)

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

2019年度までの5年半で、チーム独自の技術シーズである水素透過用V合金膜を用いて、アンモニアやMCHなどのエネルギーキャリアからの革新的水素分離・精製技術の確立を目指して研究を推進した結果、直径約100mmのV-10Fe合金の平型膜を6枚積層した水素透過デバイスを開発し、そのデバイス2式で1.46m³/hr.という実用を見据えた水素透過流量を達成した。

また合金膜にプレス加工を施して立体的(皿形)に膜形状を制御して、さらに有限要素法による応力解析も駆使して、水素の吸収・膨張による応力・歪を大幅に緩和させることに成功し、水素透過によるV合金膜の変形の進行を抑え、割れの問題はほぼ解決できた。

膜の寿命に関わるもう一つの要因であるV合金基板とPd合金触媒層との相互拡散の抑止について、2020年度はこの相互拡散抑止にターゲットを絞り、Pd合金被覆層とV合金基板との相互拡散の現象を明らかにすること、および大面積の膜に対する(101)方位制御方法の確立を目指して研究に取り組んだ。

研究代表者グループの物質・材料研究機構ではV-10mol%Fe合金に対して高圧ねじり(High Pressure Torsion, HPT)加工処理を行い、再結晶処理担当の鈴鹿高専に試料を供し、協力して再結晶処理による方位の変化について検討した。

共同研究グループ(1)の名古屋大学では、異なる結晶方位関係を有するV/Pd界面モデルについて、分子動力学計算を行った。構築したモデルの界面エネルギーは結晶方位関係によって異なり、V(110)/Pd(111)界面が最も安定で、V(111)/Pd(111)界面が最も不安定となった。800Kで2nsのMDシミュレーションを行ったところ、V(110)/Pd(111)モデルの界面はほとんど変化せず安定していた。一方、V(111)/Pd(111)モデルの界面はV層側で数原子層にわたって乱れが生じていた。このような界面近傍において原子配列の乱れた領域では、空孔の形成が促進され相互拡散が起こりやすい環境にあると考えられ、実験結果と整合性のある結果が得られた。さらに、スパッタ法を用いて、V-10mol%Fe合金膜の表面に(110)方位に配向したV-Fe合金スパッタ膜を成膜する方法について検討した。スパッタ膜の結晶配向性とスパッタ条件の関係を調べた結果、スパッタ時のAr圧力と導入電力がともに高い場合に、(110)方位に優先配向する傾向にあることが分かった。

共同研究グループ(2)の鈴鹿高専では、HPT加工されたV-10mol%Fe合金膜表面の結晶方位を(110)方位に配向させるために最適な熱処理条件を検討した。またPd-Ag合金触媒をコーティングしたHPT加工材の水素分離耐久加速試験を実施し、相互拡散によるPd-Ag合金触媒層の構造変化を調査した。V-10mol%Fe合金膜にHPT加工を行った結果、試料を破壊することなく、十分な加工ひずみを導入できることが明らかとなった。HPT加工材を1000℃で熱処理した結果、純Vのように全面が優先方位(110)に配向した再結晶集合組織を得ることはできなかったが、(110)配向組織の面積率を増大させることに成功した。この膜試料を用いて500℃での水素透過試験を行った結果、純V膜およびV-10mol%Fe合金膜の圧延材と比較して、水素透過速度の半減期(初期性能の50%にまで低下する時間)が約8倍増加した。試験後の膜試料をSEM観察した結果、V-10mol%Fe合金膜でも(110)配向組織上ではPd-Ag合金触媒層との相互拡散が抑制されており、結晶方位制御によって耐久性が飛躍的に改善されることを明らかにした。

(2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. Pd触媒層へのWの微量添加による劣化寿命の大幅改善

概要:

Pd触媒層をスパッタ法でV-10mol%Fe合金膜の表面に被覆し、水素透過実験を行って水素透過係数の時間変化(劣化)の様相を詳細に検討した。劣化は透過温度が高いほど激しく

なったが、Pd 触媒層に W を微量添加することで、劣化寿命が大幅に改善されることを見出した。V 合金膜およびそれを組み込んだ水素分離精製デバイスの長寿命化につながる成果である。

<代表的な論文>

1. H. Yukawa, T. Nambu and Y. Matsumoto, Thermal Degradation Behavior of Hydrogen Permeability of Pd-coated V-alloy Membrane for Hydrogen Separation and Purification, Materials Science Forum, 1016, pp 1710-1714, 2020.

概要:

Pd 触媒層をスパッタ法で V-10Fe 合金膜の表面に被覆し、水素透過実験を行い水素透過係数の時間変化(劣化)の様相を詳細に検討した。劣化は透過温度が高いほど激しくなり、初期値から 20%劣化する時間は、透過温度に対してアレニウス関係を示し、劣化が熱活性化過程(恐らく金属拡散)であることが示唆された。Pd に W を微量添加することで膜の寿命が大幅に改善されることを明らかにした。

2. A. Suzuki, H. Yukawa, Quantitative evaluations of hydrogen diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) alloy membranes based on hydrogen chemical potential, Membranes (submitted)

概要:

V に Cr, Al, Pd を添加して水素固溶の様相(PCT 曲線)を測定するとともに、それら合金の膜状試料について水素透過を行い、独自に提案している化学ポテンシャルに基づく詳細な解析を行った。Al と Cr は水素固溶に関する合金効果が比較的小さく、特に Al はその効果が小さく、水素固溶度を大きく下げない。一方 Pd の合金効果は大きく、水素固溶度は大きく低下した。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「物質・材料研究機構」グループ

研究代表者: 西村 睦 (物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点 特別研究員)

研究項目 V合金膜の応力緩和と表面観察

・V-10Fe合金のHPT加工

② 「名古屋大学」グループ

主たる共同研究者: 湯川 宏 (名古屋大学大学院工学研究科 助教)

研究項目 V合金の水素化特性評価と最適設計

・相互拡散機構の解明に向けた検討

・高温での加速劣化試験

③ 「鈴鹿工業高等専門学校」グループ

主たる共同研究者: 南部 智憲 (鈴鹿工業高等専門学校材料工学科 教授)

研究項目 V合金の水素分離性能評価と構造解析

・HPT加工材の熱処理条件の最適化

・HPT加工膜試料の構造解析

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

CREST課題を5年半一緒に行ってきた、大分高専松本教授、太陽鋳工(株)吉永所長とは密接に情報交換を行いつつ研究を進めた。